

УДК 547.992.3

М. А. Зильберглейт¹, М. О. Шевчук², С. В. Нестерова²,
А. Д. Алексеев², В. Л. Флейшер²

¹Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

²Белорусский государственный технологический университет

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЛИГНИНА БЬЕРКМАНА В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ

Целью работы является проверка предположения о протекании реакций деструкции лигнина в растворе едкого натра с концентрацией выше 0,2 н. Рассмотрено спектрофотометрическое поведение лигнина Бьеркмана в растворах гидроксида натрия с концентрацией 0,01–7,00 н. Предложен новый метод определения числа компонентов в растворе, заключающийся в преобразовании матрицы оптических плотностей сначала в матрицу DD^T , а затем в треугольную матрицу с последующим анализом ее диагональных элементов на значимое отличие их от нулевых значений. Показано, что при применении метода Каца – Уоллеса, метода предложенного в статье, метода разложения дифференциального пика на гауссианы при 250 нм количество компонентов в процессе перехода к раствору 1 н едкого натра возрастает, а это, очевидно, связано с деструкцией лигнина.

Ключевые слова: лигнин Бьеркмана, дифференциальная спектрофотометрия, методы определения числа компонентов в растворе, разложение спектра на гауссианы.

M. A. Zil'bergleyt¹, M. A. Shauchuk², S. V. Nesterova²,
A. D. Alekseev², V. L. Fleysher²

¹Institute of General and Inorganic Chemistry

of the National Academy of Sciences of Belarus

²Belarusian State Technological University

STUDY OF SPECTROPHOTOMETRIC CONDUCT OF BJORKMAN LIGNIN IN ALKALINE SOLUTIONS

The aim of the scientific work is to test assumptions about lignin degradation's reaction in a solution of sodium hydroxide with a concentration greater than 0.2 N. Spectrophotometric behavior of Bjorkman lignin in sodium hydroxide solutions with a concentration of 0.01–7.00 N is considered. A new method for determination of the number of components in a solution was suggested. This method signifies conversion of the optical densities matrix in the first matrix DD^T , and then into a triangular matrix followed by analysis of its diagonal elements to their significant difference from zero. It is shown that in applying of Katz Wallace method, the method, proposed in the article, the method of expanding the Gaussian peak in differential at 250 nm, number of components in the transition to a solution of 1 N sodium hydroxide solution increases, that is obviously associated with the degradation of lignin.

Key words: lignin Bjorkman, differential spectrophotometry, methods for determining the number of components in the solution, the decomposition of the spectrum into Gaussians.

Введение. Метод разностной (дифференциальной) спектрофотометрии используется в химии лигнина для анализа фенольных гидроксидов и карбонильных групп. Достаточно подробно история этого метода и некоторые особенности его применения описаны в [1–6]. В источнике [5] приведены две методики определения содержания фенольных гидроксидов, которые отличаются концентрацией щелочи, используемой для ионизации фенольных групп. В первой методике используется водный раствор 0,1 н и 0,2 н едкого натра. Во второй – 0,1 н и 7,0 н раствор NaOH. Повышение концентрации щелочи до 2 н вызывает резкий скачок поглощения, что вероятно свидетельствует о качественно новом структурном изменении

лигнина. В. М. Резников [2] полагал, что концентрация выше 1 н недопустима, так как при этом возможны деструктивные превращения, целесообразно использовать 0,2 н NaOH. Таким образом, при переходе от 0,2 н до 7,0 н водного раствора NaOH предполагается изменение числа компонентов в растворе. В литературе есть мнение [2], что в лигнине существуют фенольные гидроксиды, для ионизации которых необходимо использование щелочи с высокой концентрацией, обеспечивающей pH 14, в противном случае наблюдается несоответствие содержания фенольных гидроксидов, полученных методом спектрофотометрии с кондуктометрическим и потенциометрическим титрованием. Раствор 0,2 н NaOH обеспечивает pH 13,30 (расч.),

а 7 н NaOH – 14,84 (расч.). В реальности величина pH несколько меньше, так как в прописях по определению отсутствуют указания по защите растворов от соприкосновения с CO₂ воздуха.

В связи с этим мы взяли на себя труд возвратиться к этому вопросу и рассмотреть возможность структурных изменений лигнина в растворах щелочи разной концентрации, используя спектрофотометрические методы исследования.

Экспериментальная часть. Методика эксперимента следующая: 50 мг лигнина Бьеркмана растворяли в 50 мл диоксана; в восемь мерных колб объемом 50 см³ отбирали по 2 мл раствора лигнина в диоксане. В первую колбу добавляли до метки буфер с pH 6. Во вторую, третью и т. д. также отбирали по 2 мл раствора лигнина в диоксане и добавляли до метки 0,01 н; 0,10 н; 0,20 н; 0,50 н; 1,00 н; 2,00 н; 5,00 н; 7,00 н водные растворы NaOH. Дифференциальное спектрофотометрирование осуществляли на спектрофотометре Solar PB 2201 при 210–500 нм в кювете толщиной 1 см относительно раствора лигнина с pH, равным 6. Все измерения повторяли четыре раза. Разделение спектров осуществляли при помощи компьютерной программы Origin 8 с предварительным сглаживанием полученных данных по методу Савицкого – Голея [7].

Лигнин Бьеркмана из древесины ели (*Picea Excelsa*) выделяли по методике, описанной в источнике [2]. Перед исследованием лигнин дополнительно переосаждали из диоксана в диэтиловый эфир. Лигнин характеризовался следующим составом: метоксильные группы – 14,6 мас. %, карбонильные – 0,23 г-экв./ФПСЕ, общие гидроксильные – 11,30 мас. %, феноль-

ные гидроксильные группы – 0,35 г-экв./ФПСЕ, фенольные OH-группы, сопряженные с C=O – 0,022 г-экв./ФПСЕ, *n*-гидроксibenзильовоспиртовые – 0,07 г-экв./ФПСЕ, бензильовоспиртовые и эфирные группы – 0,48 г-экв./ФПСЕ.

Обсуждение результатов. Общий вид кривой поглощения соответствует описанному в источнике [5]. Максимум при 350 нм отсутствует, наблюдается небольшое увеличение оптической плотности при 370 нм. В работе использовалась как методика по Кацу и Уоллеса [8–11], так и предложенный ранее [12] метод преобразования матрицы оптических плотностей в треугольную матрицу с последующей проверкой отличия ее диагональных элементов от нуля. При этом определяется количество диагональных элементов, превышающих 3-кратную ошибку эксперимента. Количество таких элементов и определяет число искоемых компонентов. Сразу же хочется отметить, что, как и ожидалось, матрица стандартных ошибок при определении оптической плотности зависит от длины волны и условий определения. Для методики Каца и Уоллеса была использована средняя величина стандартного отклонения, равная 0,007. В целом стандартное отклонение колебалось для различных точек кривой от 0,0140 до 0,0008.

Для первой серии определения использовались первые четыре раствора с концентрацией щелочи 0,01 н; 0,10 н; 0,20 н; 0,50 н. Ниже мы последовательно приводим исходную матрицу оптических плотностей, преобразованные матрицы оптических плотностей и среднеквадратичного отклонения.

Исходная матрица оптических плотностей при λ от 231 до 311 нм приведена ниже.

Исходная матрица оптических плотностей

231	238	250	259	279	289	297	311
0,07231	0,10775	0,15758	0,10466	0,01644	0,03895	0,05751	0,02373
0,09751	0,14595	0,26696	0,22017	0,10532	0,12167	0,14401	0,10109
0,10021	0,13839	0,22321	0,15599	0,0303	0,06009	0,09102	0,04873
0,12136	0,12881	0,22515	0,16941	0,04109	0,06397	0,0939	0,05195

Преобразованная матрица светопоглощения

0,267	0,105	0,0975	0,146	0,22	0,122	0,144	0,101
0	–0,0578	0,0187	0,0164	–0,0281	–0,0416	–0,0294	–0,0358
0	0	0,0237	–0,0078	0,00694	–0,00423	–0,00327	–0,00373
0	0	0	0,00864	–0,00305	0,0000909	–0,00423	–0,00761

Преобразованная матрица ошибок

0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
0,0126	0,01	0,0103	0,0109	0,0116	0,0102	0,0105	0,01
0,0127	0,0179	0,0142	0,0133	0,0167	0,0168	0,0159	0,016
0,0106	0,0164	0,0112	0,013	0,0154	0,0151	0,0147	0,0152

Результаты преобразования матрицы оптических плотностей DD^T (диагональные элементы)

Концентрация щелочи, н	Диагональные элементы, преобразованной матрицы
0,01; 0,1; 0,2	0,0583; 0,0181 ; 0,0001
0,01; 0,1; 0,2; 0,5	0,0583; 0,0181 ; 0,0001; 0,0006
0,01; 0,1; 0,2; 0,5; 1	0,0583; 0,0181 ; 0,0001; 0,0006; 0,0014
0,01; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2	0,0583; 0,0181 ; 0,0001; 0,0006; 0,0014 ; 0,0003
0,01; 0,1; 0,2; 0,5; 7	0,0583; 0,0181 ; 0,0001; 0,0006; 0,0072
0,01; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5	0,0583; 0,0181 ; 0,0001; 0,0006; 0,0014 ; 0,0003; 0

Согласно Кацу и Уоллесу, число компонентов в растворе равно 2. При понижении числа растворов до первых трех – 0,01 н; 0,10 н; 0,20 н ранг матрицы, а следовательно, и число компонентов в растворе не изменились. Последующие расчеты заключались в том, что в матрицу вводились новые строки с поглощением для растворов с концентрацией 1 н, 2 н, 5 н, 7 н соответственно. При этом число лигниновых компонентов в растворе росло соответственно следующим образом 3, 3, 3, 4.

При переходе к предложенному нами методу [12] число компонентов, поглощающих в области 211–311 нм, несколько изменилось, но логика изменения осталась прежней. Для серии растворов с концентрацией NaOH от 0,01 до 0,20 н число компонентов (число ионизированных форм лигнина) равно двум. При последующем добавлении растворов с концентрацией 1 н, 2 н, 5 н, 7 н число компонентов стало равным три. В таблице приведены значения диагональных элементов треугольной матрицы для различных растворов, полученных после выполнения преобразования DD^T . Значимые элементы выделены жирным шрифтом.

Кроме того, мы использовали второй способ определения числа частиц (форм вещества) в растворе. В частности была применена про-

грамма Origin 8, одной из функций которой является разложение спектра на гауссианы (количество гауссиан соответствует количеству форм вещества в исследуемом растворе). Попытка разложить на гауссианы наиболее большой пик при 250 нм для разных растворов привела к следующим результатам (рис. 1–4).

Очевидно, что при разложении спектра с увеличением концентрации щелочи в растворе можно также наблюдать увеличение числа компонентов от одного при концентрации щелочи 0,1 н до четырех при концентрации 7,0 н.

Таким образом, оба метода, которые использованы в настоящем исследовании, показали, что при увеличении концентрации водного раствора NaOH в исследуемом диапазоне наблюдается увеличение числа ионизированных форм лигнина в растворе.

В принципе, для объяснения полученных результатов можно предположить, что в макромолекуле лигнина имеются фенольные группы, способные к ионизации при увеличении концентрации щелочи с 0,05 до 7,00 н. Если они расположены в одной «цепи» с «обычными» ионизируемыми группами, то число компонентов не изменилось бы. Если они образуются в результате деструкции лигнина, то их число должно расти.

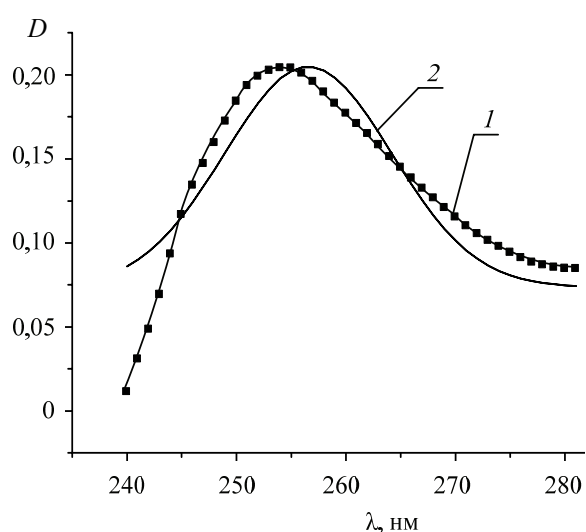


Рис. 1. Разложение пика на гауссианы для раствора лигнина в 0,5 н растворе NaOH:
1 – исходная кривая поглощения; 2 – результат разложения исходной кривой поглощения

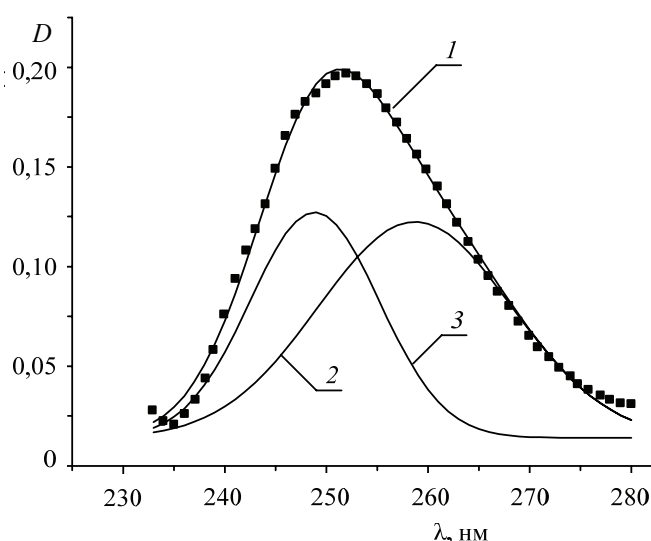


Рис. 2. Разложение пика на гауссианы для раствора лигнина в 1 н растворе NaOH:
1 – исходная кривая поглощения; 2, 3 – результаты разложения исходной кривой поглощения

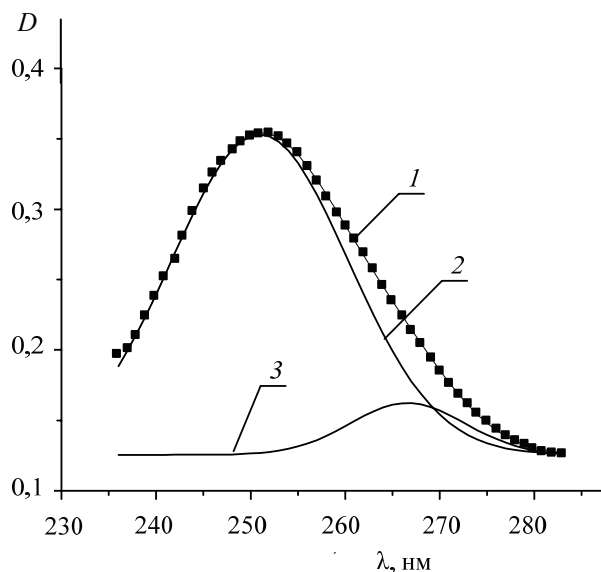


Рис. 3. Разложение пика на гауссианы для раствора лигнина в 5 н растворе NaOH:
1 – исходная кривая поглощения;
2, 3 – результаты разложения исходной кривой поглощения

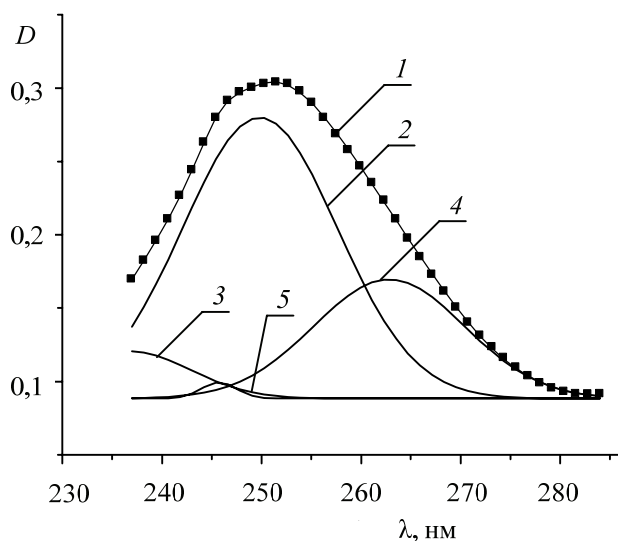


Рис. 4. Разложение пика на гауссианы для раствора лигнина в 7 н растворе NaOH:
1 – исходная кривая поглощения;
2, 3, 4, 5 – результаты разложения исходной кривой поглощения

Заключение. На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Использование двух различных подходов к анализу УФ-дифференциальных спектров лигнина в щелочной среде показало, что количество ионизированных фенольных форм зависит от концентрации щелочи. При переходе к растворам NaOH с концентрацией выше 0,5 н в макромолекуле лигнина наблюдаются процессы вторичных превращений. Мы предполагаем, что происходит разрыв простых эфирных

связей, приводящий к увеличению содержания количества фенольных гидроксидов.

2. Метод определения фенольных гидроксидов по методике Штрейса и Никитина [5] с использованием 7,0 н раствор NaOH считаем сомнительным, поскольку в этих условиях количество определяемых фенольных гидроксидов будет завышено.

3. Считаем, что для определения содержания фенольных гидроксидов должен использоваться водный раствор NaOH с концентрацией щелочи, не превышающей 0,5 н.

Литература

1. Сарканен К. В., Людвиг К. Х. Лигнины: структура, свойства, реакции: пер. с англ. М.: Лесная промышленность, 1975. 632 с.
2. Грушников О. П., Елкин В. В. Достижения и проблемы в химии лигнина. М.: Наука, 1973. 296 с.
3. Боголицын К. Г., Лунин В. В., Косяков Д. С. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига, 2010. 490 с.
4. Боголицын К. Г., Хабаров Ю. Г. УФ-спектроскопия лигнина (обзор) // Химия древесины. 1985. № 6. С. 3–29.
5. Закис Г. Ф., Можейко Л. Н., Телышева Г. М. Методы определения функциональных групп лигнина. Рига: Зинатне, 1975. 176 с.
6. Кислотно-основные свойства лигнина Бьеркмана / О. А. Самылова [и др.] // Известия ВУЗов. Лесной журнал, 2003. № 6. С. 95–103.
7. Savitzky A., Golay M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures // Analytical Chemistry, 1964. Vol. 36 (8). P. 1627–1639.
8. Бернштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986. 200 с.
9. Wallace R. M., Katz S. M. A method for the determination of rank in the analysis of absorption spectra of multicomponent systems // J. Phys. Chem., 1964. Vol. 68, no. 12. P. 3890–3892.

10. Хартли Ф., Бегрес К., Олкок Р. Равновесия в растворах: пер. с англ. М.: Мир, 1983. 360 с.
11. Varga L. P., Veatch F. C. Nature of hafnium-chloranilic acid metallochrome by matrix rank, contour mapping, and iterative analysis of absorption spectra // *Anal. Chem.*, 1967. Vol. 39, no. 10. P. 1101–1109.
12. Модифицированная методика определения числа компонентов в растворе / М. А. Зильберглейт [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, 2016. № 3. С. 141–146.

References

1. Sarkanen K. V., Lyudvig K. H. *Ligniny: struktura, svoystva, reaktsii* [Lignins: structure, properties, reactions]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1975, 632 p.
2. Grushnikov O. P., Yolkin V. V. *Dostizheniya i problemy v khimii lignina* [Achievements and problems in lignin chemistry]. Moscow, Nauka Publ., 1973, 296 p.
3. Bogolitsyn K. G., Lunin V. V., Kosyakov D. S. *Fizicheskaya khimiya lignina* [Physical chemistry of lignin]. Moscow, Akademkniga Publ., 2010, 490 p.
4. Bogolitsyn K. G., Khabarov Yu. G. UV spectroscopy of lignin (review). *Khimiya drevesiny* [Wood chemistry], 1985, no. 6, pp. 3–29 (In Russian).
5. Zakis G. F., Mozheyko L. N., Telysheva G. M. *Metody opredeleniya funktsional'nykh grupp lignina* [Methods for determining functional groups of lignin]. Riga, Zinatne Publ., 1975, 176 p.
6. Samylova O. A., Ayzenshtadt A. M., Bogolitzin K. G., Kosyakov D. S., Gorbova N. S. Acid-base properties of lignin of Berkman. *Izvestiya VUZov* [Proceedings the Universities], 2003, no. 6, pp. 95–103 (In Russian).
7. Savitzky A., Golay M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Analytical Chemistry*, 1964, vol. 36 (8), pp. 1627–1639.
8. Bernshteyn I. Ya., Kaminskiy Yu. L. *Spektrofotometricheskii analiz v organicheskoy khimii* [Spectrophotometric analysis in organic chemistry]. Leningrad, Khimiya Publ., 1986, 200 p.
9. Wallace R. M. A method for the determination of rank in the analysis of absorption spectra of multicomponent systems. *J. Phys. Chem.*, 1964, vol. 68, no. 12, pp. 3890–3892.
10. Hartli F., Begres K., Olkok R. *Ravnovesie v rastvorakh* [Equilibrium in solutions]. Moscow, Mir Publ., 1983, 360 p.
11. Varga L. P., Veatch F. C. Nature of hafnium-chloranilic acid metallochrome by matrix rank, contour mapping, and iterative analysis of absorption spectra. *Anal. Chem.*, 1967, vol. 39, no. 10, pp. 1101–1109.
12. Zil'bergleyt M. A., Shevchuk M. O., Fleysher V. L., Yakubovski S. F. Modification method of determining the number of components in the solution. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Polotsk state University]. Seriya B, 2016, pp. 141–146 (In Russian).

Информация об авторах

Зильберглейт Марк Аронович – доктор химических наук, заведующий лабораторией технологии неорганических солей. Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 9/1, Республика Беларусь). E-mail: mazi@list.ru

Шевчук Михаил Олегович – кандидат технических наук, доцент кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: ddtpesticid@mail.ru

Нестерова Светлана Владимировна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: svet_lanavl@yahoo.com

Алексеев Анатолий Дмитриевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a290541@rambler.ru

Флейшер Вячеслав Леонидович – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@list.ru

Information about the authors

Zil'bergleyt Mark Aronovich – DSc (Chemistry), Professor, the Head of the Laboratory of Technology of Inorganic Salts. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mazi@list.ru

Shauchuk Mikhail Alegavich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ddtpesticid@mail.ru

Nestserova Svetlana Vladimirovna – PhD (Chemistry), Senior Lecturer, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svet_lanavl@yahoo.com

Alekseev Anatoliy Dmitrievich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Organic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ada@belstu.by

Fleysher Vyacheslav Leonidovich – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleysher@belstu.by

Поступила 06.12.2016